



1

Japanese Patent Laid-Open No. 358031/1992

Laid-Open Date: December 11, 1992

Application Date: June 4, 1991

Applicant: Hitachi Chemical Co., Ltd.

RECEIVED
FEB 25 2002
TC 1700

Title:

CERAMIC FIBER WOVEN FABRIC-REINFORCED COMPOSITE
MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

Abridgment of the Specification:

This invention provides a sliding material for brakes which is light in the weight, excellent in the heat resistance and of relatively reduced in the cost, as well as a manufacturing method thereof.

This invention concerns a ceramic fiber woven fabric reinforced composite material formed by filling a carbon matrix and a metal matrix into gaps of a ceramic fiber multi-layered woven fabric, as well as a method of manufacturing the ceramic fiber woven fabric-reinforced composite material, which comprises spinning ceramic fibers into a multi-layered woven fabric, impregnating a liquid carbon source, baking and carbonizing the same and then impregnating and securing a metal.

In this invention, the ceramic fibers are preferably wadding-like fibers comprising silica (SiO_2) and/or alumina (Al_2O_3) as the main ingredient.

C

The ceramic fibers are spun into yarns and further fabricated by a weaving machine into multi-layered woven fabric. The number of the layers of the multi-layered woven fabric is selected depending on the purpose of use with no particular restriction. The ceramic fibers are preferably used as a composite yarn formed by mixing with organic fibers such as staple fiber, cotton, polyacrylonitrile fiber and vinyl chloride fiber and into a single yarn or a composite yarn formed by twisting single yarns since the organic fibers have good wettability with the liquid carbon source to improve the impregnation property to the multi-layered woven fabric. The mixing ratio of ceramic fiber/organic fiber is preferably 99/1 to 75/25 by weight.

The liquid carbon source is preferably tar pitch or a thermosetting resin of good carbonization yield such as phenol resin, cashew modified phenol resin or furan resin. Impregnation of the liquid carbon source to the multi-layered woven fabric may be conducted by immersion, impregnation under reduced pressure or impregnation under pressure or a combination of them. After impregnation, it is cured by heating in a case of using the thermosetting resin or it is cooled into a molding product in a case of using tar pitch. The

ratio of the woven fabric/carbon source in the molding product is preferably from 90/10 to 45/55 by weight and, optimally, 75/25 to 45/55. Then, the molding product is baked in a non-oxidative atmosphere at 400 to 1000°C to carbonize the carbon source and fill the same as the carbon matrix into gaps of the ceramic fiber multi-layered woven fabric and bonded to the ceramic fibers to obtain a ceramic fiber and carbon composite body. The ratio for the ceramic fiber/carbon in the composite body is preferably 90/10 to 55/45 by weight at a porosity of 5 to 25% and, further preferably, 75/25 to 55/45 by weight ratio at a porosity of 10 to 20%. For this purpose, the impregnation and baking are preferably conducted twice or more. A molten metal is impregnated into and solidified in the ceramic fiber and the carbon composite to form a composite material of this invention. As the metal to be impregnated, aluminum or an alloy thereof, antimony, a copper series alloy having lubricity is used for example. The amount of impregnation is preferably 3 to 35% by weight based on the composite material. Impregnation is conducted preferably under pressure or at a reduced pressure.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-358031

(43) 公開日 平成4年(1992)12月11日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| C 2 2 C 1/09 | A | 8928-4K | | |
| C 0 4 B 35/52 | D | 7310-4G | | |
| 35/80 | K | 7305-4G | | |
| 41/88 | U | 8821-4G | | |

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

| | | | |
|-----------|----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平3-132513 | (71) 出願人 | 000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 |
| (22) 出願日 | 平成3年(1991)6月4日 | (72) 発明者 | 川崎 和明 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 日立化成工業株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 工藤 茂 茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立化成工業株式会社桜川工場内 |
| | | (72) 発明者 | 高村 賢一 茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立化成工業株式会社桜川工場内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 若林 邦彦 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミック繊維織布強化複合材料及びその製造法

(57) 【要約】

【目的】 軽量で耐熱性、耐酸化消耗性に優れ、かつ廉価なブレーキ用の複合材料及びその製造法を提供する。

【構成】 セラミック繊維を紡糸して多重織布とし、これに液状の炭素源を含浸及び焼成炭化し、次いで金属を含浸固化して、前記セラミック繊維多重織布の空隙に炭素マトリックス及び金属マトリックスを充填したセラミック繊維織布強化複合材料及びその製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミック繊維多重織布の空隙に炭素マトリックス及び金属マトリックスを充填してなるセラミック繊維織布強化複合材料。

【請求項2】 セラミック繊維を紡糸し、これを多重織布とし、液状の炭素源を含浸及び焼成炭化し、次いで金属を含浸固化する事を特徴とするセラミック繊維織布強化複合材料の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ディスクブレーキ機構におけるディスクローター、ディスクパッド、高速度運動体の着地制動時の機状の摺動材等に使用されるセラミック繊維織布強化複合材料及びその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 自動車、航空機等のブレーキ装置や一般産業用機械設備には、ブレーキ等の制動装置が必要であり、かつこれが重要保安部品であることが多い。この制動装置を構成する部品は、ディスクブレーキ機構の場合はディスクローター及びディスクパッドであり、ドラムブレーキ機構の場合はドラム及びブレーキライニングである。自動車のブレーキ装置に要求される性能は、①燃料の節約のために軽量であること、②摩擦面の温度が700℃以上になる高速高負荷の条件にさらされても耐摩耗性（耐酸化消耗性）のよいこと、③特定化学物質を出来るかぎり使用しないこと、④より経済的（安価）で実用に普及可能なことなどが挙げられる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかるに現在、ブレーキのディスクローターやブレーキドラムは、FC25、FCD45等の铸铁製のものであり、摩擦特性、機械強度などは優れているが、密度が7.2〜7.3と重い。これに代るものとして炭素繊維強化炭素材料（以下C/Cコンポと呼ぶ）がある。C/Cコンポは密度が1.7〜1.9と軽量であるが炭素繊維が高価であり、かつ構造物を製造する場合は平織や朱子織のように繊維を二次元に配した織布を積層するか、又は三次元の織布を使用するために更に高価なものとなる。またC/Cコンポは全体が炭素系材料で構成されているために、高速高負荷の条件にさらされて摩擦面の温度が400℃以上になると空気中では酸化消耗する欠点がある。

【0004】 本発明は、軽量で耐熱性に優れ、かつ比較的廉価なブレーキ用の摺動材料及びその製造法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、セラミック繊維多重織布の空隙に炭素マトリックス及び金属マトリックスを充填してなるセラミック繊維織布強化複合材料並びにセラミック繊維を紡糸し、これを多重織布とし、液状の炭素源を含浸及び焼成炭化し、次いで金属を含浸固

化するセラミック繊維織布強化複合材料の製造法に関する。

【0006】 本発明において、セラミック繊維はシリカ（ SiO_2 ）及び／又はアルミナ（ Al_2O_3 ）を主成分とする綿状繊維が好ましい。このセラミック繊維は紡糸してヤーンとされ、更に織機にかけて多重織布とされる。多重織布の層の数は使用目的に応じて選定され、特に制限はない。該セラミック繊維はスフ、木綿、ポリアクリルニトリル繊維、塩化ビニル繊維等の有機繊維と混綿して単糸又は単糸を撚りあわせた複合糸として用いられ、これらの有機繊維は液状の炭素源との濡れが良く、多重織布への含浸性が良くなり、好ましい。混綿の比率は重量でセラミック繊維／有機繊維が99／1〜75／25が好ましい。

【0007】 液状の炭素源としてはタールピッチやフェノール樹脂、カシュー変性フェノール樹脂、フラン樹脂のような炭化歩留のよい熱硬化性樹脂が好ましい。液状の炭素源の多重織布への含浸は浸漬、減圧含浸、加圧含浸の何れでも良く、これらの組合せでも良い。含浸後は熱硬化性樹脂を用いた場合はこれを加熱硬化させ、タールピッチを用いた場合は冷却して成形体とされる。この成形体における織布と炭素源との比率は、重量で織布／炭素源が90／10〜45／55が好ましく、75／25〜45／55が最良である。次いで成形体を非酸化性の雰囲気中で400〜1000℃で焼成して炭素源を炭化し炭素マトリックスとしてセラミック繊維多重織布の空隙に充填し、セラミック繊維を結合させてセラミック繊維と炭素の複合体を得る。この複合体における比率は重量でセラミック繊維／炭素が90／10〜55／45でかつ気孔率が5〜25%が好ましく、比率が75／25〜55／45で気孔率が10〜20%であれば更に好ましい。このためには前記含浸及び焼成は2回以上行うことが好ましい。

【0008】 上記セラミック繊維と炭素の複合体に熔融金属を含浸固して本発明の複合材料とされる。含浸する金属としてはアルミニウム又はその合金、アンチモン、潤滑性を有する銅系の合金等が用いられる。含浸量は得られる複合材料に対して重量で3〜35%が好ましい。含浸は減圧加圧含浸が好ましい。

【0009】 かくして得られるセラミック繊維織布強化複合材料は、組成が重量でセラミック繊維40〜65%、炭素マトリックス10〜50%及び金属マトリックス3〜35%、密度が1.55〜2.75で気孔率0.5〜2.5%のものが好ましい。

【0010】

【実施例】 次に本発明の実施例を説明する。

【0011】 実施例1

アルミナ及びシリカを主成分とするセラミック繊維（ニチアス製、ファインフレックスバルクファイバー、TOMBO T／＃5300）90重量%及びスフ10重量

3

%を混綿機で混綿し、これをカーディングマシン、コンデンサーにかけてスライバーとし、次いでリング精紡機により撚りをかけてセラミック繊維85重量%及びスフ15重量%のセラミック紡糸とした。この糸は 10 ± 1.5 g/mの重量で50回/mのS撚りがかかっている。この紡糸を2本Z撚り(50回/m)を加え、20~25 g/mのヤーンとした。このヤーンを自動車ウーブンライニングの織布製造に使用されている多重織布織機にかけ、厚さ方向にヤーンが5層に重ねられ、三次元(縦、横、厚さ方向)にヤーンが織り込められた幅30 cm、厚さ3 cmの織布を織り上げた。この織布の見掛密度は 0.45 g/cm³であった。

【0012】この織布を25 cm平方に切断し、120℃で2時間乾燥して脱水後、オートクレープに入れて5 mm Hgまで減圧してから水溶性フェノール樹脂(日立化成工業製、PR524)のワニス注入し2時間保持した。この後常圧に戻し24時間保持し、次いで6 Kg/cm²の空圧をかけ、160℃で6時間保持して織布/炭素源が重量で60/40の成形体とした。この成形体の特性を表1に示す。この成形体を鉄製の焼成缶に入れ、周囲に1~2 mmφの炭素粒を充填し、蓋をして焼成し、樹脂を炭化させた。焼成は、室温から500℃までを毎時5℃で昇温して500℃で6時間保持し、500℃から*

4

*900℃までを毎時10℃で昇温して900℃で5時間保持する方法によった。上記したフェノール樹脂の含浸及び焼成炭化を更に4回繰返して、セラミック繊維/炭素マトリックスが重量で55/45の複合体を得た。この複合体の特性を表1に示す。

【0013】含浸槽の底部に金属アンチモン及び上部の網の上に前記複合体を載置し、槽を密閉して5 mm Hgまで減圧し、同時に加熱してアンチモンを溶解し、槽を反転して複合体を熔融金属中に浸漬して常圧に戻し、更に6 Kg/cm²の空圧をかけて30分保持後、再度槽を反転して金属含浸複合体を融液から分離して冷却固化し、アンチモンを31.5重量%含有する複合材料を得た。この複合材料の特性を表1に示す。

【0014】実施例2

実施例1におけるアンチモンの代りにアルミニウムを含浸した以外は実施例1と全く同様にして、アルミニウムを14.7重量%含有するセラミック繊維織布強化複合材料を得た。この複合材料の特性を表1に示す。表中、酸化消耗率は500℃で10時間加熱したときの重量減少率を示す。

【0015】

【表1】

表1

| | 実 施 例 1 | | | 実施例2 |
|------------------------|---------|------|------|------|
| | 成形体 | 複合体 | 複合材料 | 複合材料 |
| 密度(g/cm ³) | 1.25 | 1.73 | 2.51 | 2.02 |
| 吸水率(%) | 15 | 15 | 10 | 8 |
| 硬度(ショアー) | 30 | 50 | 65 | 63 |
| 曲げ強度(MPa) | 70 | 95 | 125 | 120 |
| 圧縮強度(MPa) | 150 | 200 | 225 | 210 |
| 酸化消耗率(%) | 30 | 7 | 3 | 2.5 |

【0016】表1から、本発明の複合材料は金属を含まれているのでC/Cコンポよりは重いが鋳鉄よりは遥かに軽量であり、酸化消耗率が小さく、強度も充分である。

【0017】実施例3

実施例1におけるアンチモンの代りに亜鉛を15重量%含浸したセラミック繊維織布強化複合材料を得た。

【0018】実施例4

実施例1におけるアンチモンの代りに14 Sn青銅合金を12重量%含浸したセラミック繊維織布強化複合材料

を得た。

【0019】上記実施例1における成形体及び複合体並びに実施例1~4の各種金属を含浸したセラミック繊維織布強化複合材料についてJIS D4411により摩擦特性を評価した。即ち、相手金属をFC25とし、100℃及び250℃における摩擦係数及び摩擦量(m)を測定した。この結果を表2に示す。

【0020】

【表2】

表2

| | 100℃ | | 250℃ | |
|------|-----------|------|-----------|------|
| | 摩擦係数 | 摩耗量 | 摩擦係数 | 摩耗量 |
| 成形体 | 0.40~0.35 | 0.45 | 0.30~0.25 | 0.60 |
| 複合体 | 0.45~0.35 | 0.55 | 0.40~0.35 | 0.55 |
| 実施例1 | 0.55~0.40 | 0.53 | 0.45~0.30 | 0.58 |
| 実施例2 | 0.63~0.33 | 0.45 | 0.38~0.28 | 0.60 |
| 実施例3 | 0.50~0.40 | 0.37 | 0.40~0.30 | 0.42 |
| 実施例4 | 0.45~0.40 | 0.55 | 0.40~0.35 | 0.47 |

【0021】表2から、いずれも摩擦係数が高かつ摩耗量が小さくて、摩擦特性は実用上充分であることが示される。

【0022】実施例5

シリカガラスの平織布（日本無機製、BCA-430AD、SiO₂分96%以上）を30cm平方に切断したものを10枚積層し、2枚のステンレス板治具で挟んで厚さ5mmになるように固定し、これを水溶性フェノール樹脂（日立化成工業製、PR524）のワニスに浸漬してワニスを十分に織布に浸透させた。次いで、治具のままオートクレーブに入れ、6Kg/cm²の空圧をかけて160℃で6時間保持して織布/炭素源が重量で60/40の成形体とした。この成形体の特性を表3に示す。

【0023】この成形体を、治具が装着されている状態で鉄製の焼成缶に入れ、周囲に1~2mmφの炭素粒を充填し、蓋をして焼成し、樹脂を炭化させた。焼成は、室温から200℃までを毎時5℃で昇温して200℃で5時間保持し、200℃から500℃までを毎時10℃で昇温して500℃で10時間保持後、500℃から900℃までを毎時5℃で昇温して900℃で10時間保持する方法によった。この焼成品を加圧含浸層に入れて5mmHgまで減圧し、この中に350℃に加熱溶融したタールピッチ（川崎製鉄製、PK-L）を注入して常圧に戻し、更に6Kg/cm²の空圧をかけて1時間保持して冷却後取り出し、鉄製の焼成缶に入れて周囲に1~2mmφ

の炭素粒を充填し、室温から500℃までを毎時10℃で昇温して500℃で10時間保持し、500℃から900℃までを毎時5℃で昇温して900℃で10時間保持してタールピッチを焼成炭化した。このタールピッチの含浸及び焼成炭化を更に2回繰返して、セラミック繊維/炭素マトリックスが重量で50/50の複合体を得た。この複合体の特性を表3に示す。

【0024】この複合体を金属含浸槽に入れ、実施例1と全く同様にしてアンチモンを32重量%含有する複合材料を得た。この複合材料の特性を表3に示す。

【0025】実施例6

実施例5におけるアンチモンの代りにアルミニウムを含浸した以外は実施例5と全く同様にして、アルミニウムを15重量%含有するセラミック繊維織布強化複合材料を得た。この複合材料の特性を表3に示す。表中、酸化消耗率は表1と同様500℃で10時間加熱したときの重量減少率を示す。

【0026】表3から、本発明の複合材料は金属を含浸しているのでC/Cコンポよりは重いが鋳鉄よりは遥かに軽量であり、酸化消耗率が小さく、強度も充分である。また表3から、摩擦特性も実用的に十分な値を示している。

【0027】

【表3】

表3

| | 実 施 例 5 | | | 実施例6 |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 成形体 | 複合体 | 複合材料 | 複合材料 |
| 密度 (g/cm ³) | 1.41 | 1.86 | 2.76 | 2.20 |
| 吸水率 (%) | 10 | 15 | 5 | 2.5 |
| 硬度 (ショアー) | 35 | 52 | 67 | 60 |
| 曲げ強度 (MPa) | 75 | 100 | 150 | 145 |
| 圧縮強度 (MPa) | 160 | 205 | 240 | 230 |
| 酸化消耗率 (%) | 30 | 5 | 3 | 2.5 |
| 摩擦係数 100℃ | 0.41~0.37 | 0.43~0.37 | 0.53~0.43 | 0.52~0.33 |
| 250℃ | 0.37~0.32 | 0.43~0.33 | 0.50~0.35 | 0.38~0.30 |
| 摩耗量 100℃ | 0.47 | 0.53 | 0.55 | 0.47 |
| (mm) 250℃ | 0.48 | 0.51 | 0.53 | 0.60 |

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、セラミック繊維織布を骨格として構成しているので、C/Cコンポよりは重い
20 が铸铁よりは遥かに軽量であり、炭素繊維より耐酸化消
耗性の良いセラミック繊維を使用していることと金属を

含浸することにより炭素マトリックスが被覆されるの
で、耐酸化消耗性を含めた耐熱性においてC/Cコンポ
より優れ、更に安価な綿状のセラミック繊維を用いてい
るので廉価な複合材料が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 堀江 博通

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立

化成工業株式会社桜川工場内